

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-67646

(P2000-67646A)

(43) 公開日 平成12年3月3日 (2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 B 1/20		H 0 1 B 1/20	A
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	
171/10		171/10	
179/08		179/08	
H 0 1 B 1/00		H 0 1 B 1/00	H
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-165121	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成11年6月11日 (1999.6.11)	(72) 発明者	島▲さき▼ 幸博 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-164903	(72) 発明者	尾▲さき▼ 祐介 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(32) 優先日	平成10年6月12日 (1998.6.12)	(74) 代理人	100095555 弁理士 池内 寛幸 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【要約】

【課題】 抵抗値変化が抑制され、耐摩耗性に優れた導電体や抵抗体の製造に使用できる導電性ペーストを提供する。

【解決手段】 モース硬度が5以上であり、その長軸長が0.15~0.4 μ mの範囲であり、前記長軸長と短軸長との比が10~40の範囲である非導電性粉末と、導電性粉末と、バインダーと溶剤とを混合することにより、導電性ペーストが得られる。前記導電性ペーストの固形分のうち、前記非導電性粉末の含有率は5~15重量%の範囲が好ましい。また、前記非導電性粉末としては、酸化鉄、酸化チタンおよび水酸化鉄等が使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性粉末、非導電性粉末、バインダーおよび溶剤を含む導電性ペーストにおいて、前記非導電性粉末のモース硬度が5以上であり、その長軸長が0.15～0.4 μmの範囲であり、前記長軸長と短軸長との比が10～40の範囲であることを特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】 導電性ペーストの固形分のうち、非導電性粉末の含有率が5～15重量%の範囲である請求項1に記載の導電性ペースト。

【請求項3】 非導電性粉末が、酸化鉄、水酸化鉄、酸化チタン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、塩基性硫酸マグネシウム、β-ウォラストナイトおよびゾノトライトからなる群から選択される少なくとも一つの金属粉末である請求項1または2に記載の導電性ペースト。

【請求項4】 非導電性粉末が、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維およびボロン繊維からなる群から選択される少なくとも一つの繊維である請求項1または2に*

*記載の導電性ペースト。

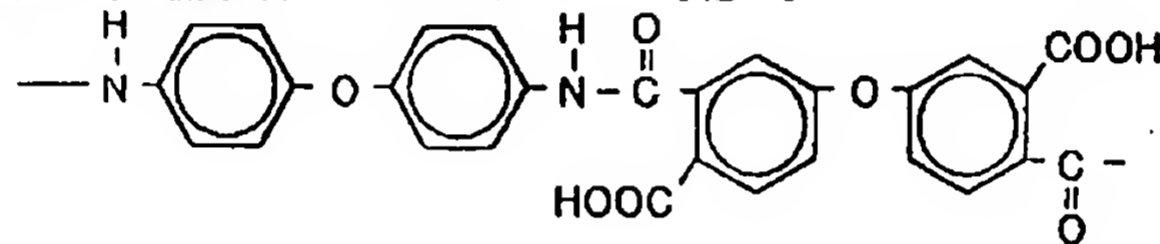
【請求項5】 バインダーが、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂からなる群から選択される少なくとも一つの熱硬化性樹脂である請求項1～4のいずれか一項に記載の導電性ペースト。

【請求項6】 バインダーが、ポリイミド前駆体であり、その重量平均重合度(n)が5～20の範囲である請求項1～4のいずれか一項に記載の導電性ペースト。

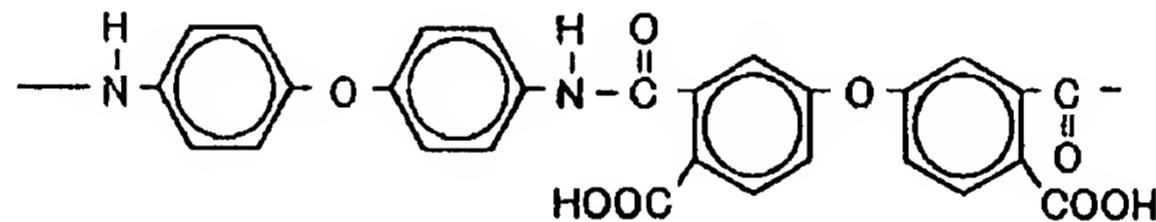
10 【請求項7】 ポリイミド前駆体の構成繰返し単位の化学構造が、その直鎖に芳香環を3個以上有し、かつ芳香環同士を結合するエーテル結合を、芳香環3個あたりに少なくとも1つ以上の割合で有している請求項6に記載の導電性ペースト。

【請求項8】 ポリイミド前駆体が、下記式(化1)に示す化学構造および下記式(化2)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位から構成されている請求項6または7に記載の導電性ペースト。

【化1】



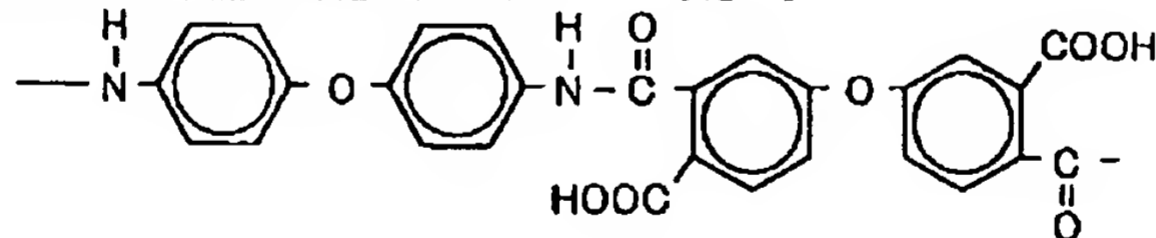
【化2】



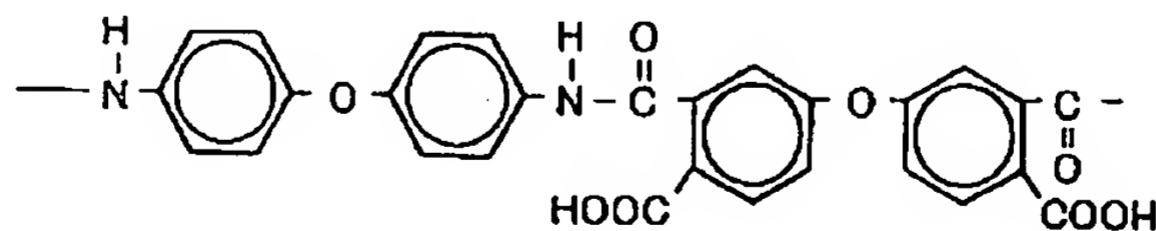
【請求項9】 ポリイミド前駆体が、下記式(化3)に示す化学構造および下記式(化4)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位と、下記式(化5)に示す化学構造および下記式(化6)に示す

30※す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位とから構成されている請求項6または7に記載の導電性ペースト。

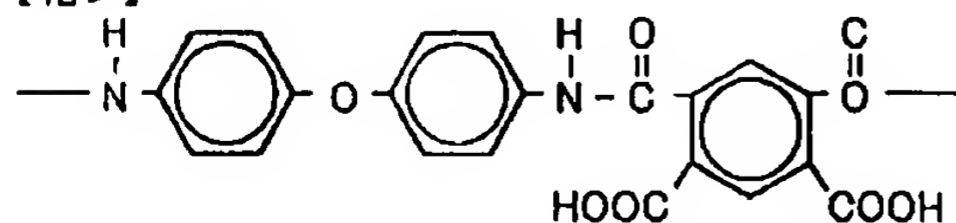
【化3】



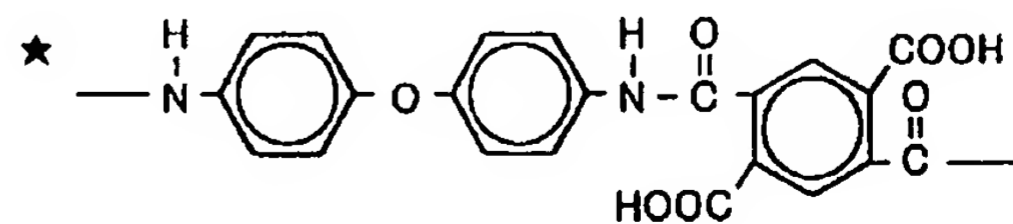
【化4】



【化5】



【化6】



【請求項10】 ポリイミド前駆体の重量平均重合度において、前記式(化3)に示す化学構造および前記式(化

4)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位についての割合が、25%以上100%未満の範囲であり、前記式(化5)に示す化学構造および前記式(化6)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位についての割合が、0%より大きく75%以下の範囲である請求項9に記載の導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、電気抵抗体膜、電気導電体膜等の製造に使用する導電性ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、導電性ペーストは、通常、導電性粉末、非導電性粉末およびバインダーを、溶剤の存在下で混練することにより調製されており、この導電性ペーストを用いて、例えば、電気抵抗体膜や電気導電体膜が製造されている。前記導電性粉末およびバインダー等の種類やその含量等は、特に制限されず、例えば、前記電気抵抗体膜等の目的とする抵抗値等に応じて適宜決定されている。通常、前記導電性粉末としては、導電性のカーボンブラック、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、アルミニウム等の粉末、またはこれら金属の合金粉末等が使用され、前記バインダーである結合性樹脂としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン変性フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂が使用されている。

【0003】ところが近年、前記電気抵抗体膜等の高温環境下における使用や、素子の小型高容量化による発熱量の増大等に対応するため、前記電気抵抗体膜等に対する耐熱性の要求が高まっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述のような従来の導電性ペーストを用いて作製した抵抗体膜や導電体膜等を高温環境下で使用した場合、前記結合性樹脂の硬化反応の進行や変質により、その抵抗値が不安定であるという課題があった。

【0005】また、電極ブラシ等を用いた摺動により、前記抵抗体膜等が摩耗するという問題が生じたため、非導電性の無機質フィラーを添加することにより、耐摩耗性を向上させていた。しかし、このように前記非導電性無機質フィラーを添加した導電性ペーストは、抵抗体膜等の耐摩耗性を向上できるが、その一方では、前記電極ブラシ等の摩耗量が増大し、結果的に抵抗体等の素子の寿命が低下するという課題も生じた。

【0006】そこで、本発明の目的は、抵抗値変化が少なく、摺動による摩耗も抑制された抵抗体や導電体等を製造できる導電性ペーストの提供である。

【0007】

【課題を解決させるための手段】前記目的を達成するた

めに、本発明の導電性ペーストは、導電性粉末、非導電性粉末、バインダーおよび溶剤を含む導電性ペーストにおいて、前記非導電性粉末のモース硬度が5以上であり、その長軸長が0.15~0.4 μ m、前記長軸長と短軸長との比(以下、「針状比」ともいう)が10~40であることを特徴とする。

【0008】本発明の導電性ペーストは、このような物性および形状の非導電性粉末(以下、「針状非導電性粉末」ともいう)を含有することにより、例えば、高温条件下の使用においても、抵抗値変化が少ない導電体や抵抗体等を得ることができる。本発明者の検討によれば、前述のような針状非導電性粉末を導電性ペーストの材料に用いれば、使用環境の熱により、前記バインダーが硬化収縮や変質して寸法が変化することに対し、前記非導電性粉末が補強効果を発揮して、これにより抵抗値変化を減少できると推測している。また、通常、摺動に対する耐摩耗性を向上させるために導電体等の強度を上げると、一方では、電極ブラシ等の摩耗が進んでしまうおそれがあった。しかし、本発明の導電性ペーストによれば、非導電性粉末のモース硬度を5以上に設定することにより、得られる導電体等は十分な強度を有し、また、前記長軸長と前記針状比とを前記範囲に設定することにより電極ブラシに対する研磨性(つまり電極ブラシの摩耗)も抑制することができる。このような本発明の導電性ペーストを用いれば、傷つきにくく、電極ブラシ等の摩耗を防止し、使用時における抵抗値変化も抑制された導電体や抵抗体等を製造できる。

【0009】前記非導電性粉末のモース硬度は、5~7.5の範囲がより好ましく、特に好ましくは、5~6.5の範囲である。

【0010】前記非導電性粉末の長軸長は、0.2~0.3 μ mの範囲がより好ましい。前記長軸長は、0.15 μ m以上であれば補強効果が発現するが、0.4 μ mを越えると、例えば、導電体膜自身の研磨性が大きくなるため、電極ブラシの摩耗が進むおそれがある。

【0011】前記非導電性粉末の針状比は、10~30の範囲がより好ましい。前記針状比が、10より小さいと、非導電性粉末の短軸長が大きくなり、電極ブラシの摩耗が進むおそれがある。また、前記針状比が40より大きいと、バインダー樹脂や導電性粉末との混練分散時に、前記非導電性粉末が折れやすく、その針状形状を維持することが困難になるおそれがある。

【0012】前記モース硬度は、常法のモース硬度計により測定できる。

【0013】また、前記非導電性粉末の長軸長および短軸長の測定方法は、特に制限されず、例えば、前記非導電性粉末の電子顕微鏡写真を撮り、これを計測してもよい。

【0014】本発明の導電性ペーストにおいて、その固形分のうち、前記非導電性粉末の含有率が、5~15重

量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは、5～10重量%の範囲である。

【0015】本発明の導電性ペーストにおいて、前記非導電性粉末は、前述の物性を有していれば、その種類は特に制限されないが、例えば、非導電性粉末が、酸化鉄、水酸化鉄、酸化チタン、炭化ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウム、塩基性硫酸マグネシウム、 β -ウォラストナイトおよびゾノトライトからなる群から選択される少なくとも一つの金属粉末であることが好ましい。また、これらの他にも、例えば、

前記非導電性粉末は、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維およびボロン繊維からなる群から選択される少なくとも一つの繊維を使用してもよい。前記非導電性粉末は、前述の条件を充たしていれば、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよい。なお、本発明の導電性ペーストの機能を害さない範囲であれば、前記非導電性粉末に加えて、他の非導電性物質を含有してもよい。

【0016】本発明の導電性ペーストにおいて、前記バインダーは、特に制限されず、目的とする導電体等の性質に応じて適宜決定できる。前記バインダーとしては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂が使用できる。好ましくは、耐熱性に優れることから、ポリイミド前駆体であり、前記ポリイミド前駆体の中でもより好ましくは、溶剤溶解性に優れ、導電性ペーストに使用した場合に、印刷特性に優れることから、その重量平均重合度 n が5～20の範囲のポリイミド前駆体である。

【0017】前記重量平均重合度は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析により、ポリイミド前駆体の重量平均分子量を測定し、前記重量平均分子量の値を構成繰返し単位当たりの分子量値で割ることにより求めることができる。前記GPC分析は、例えば、GPCカラムとしてGL-S300MDT-5(日立化成社製)を使用し、溶離液として60mMリン酸および30mM臭化リチウムを含有するジメチルホルムアミド溶液を使用し、流速1ml/分の条件で前記ポリイミド前駆体の溶離を行ない、これを示差屈折率計で検出することにより行なうことができる。

【0018】前記重量平均重合度が5～20の範囲であるポリイミド前駆体としては、例えば、その構成繰返し単位の化学構造が、その直鎖に芳香環を少なくとも3個以上有し、かつ芳香環3個あたりに、芳香族環同士を結合するエーテル結合を少なくとも1つ以上の割合で有しているものが使用できる。つまり、例えば、構成繰返し単位当たり芳香環が3個以上6個未満であれば、前記エーテル結合を構成繰返し単位当たり1個以上、また、芳香環6個以上9個未満であれば、前記エーテル結合を構成繰返し単位当たり二個以上有することが好ましいということである。なお、前記芳香環同士を結合するエーテル結合の位置は、特に制限されず、例えば、前

記エーテル結合を二個以上有する場合でも、構成繰返し単位内のいずれの箇所にエーテル結合を有しても良い(つまり、構成繰返し単位内において、直鎖上に連続して前記エーテル結合を有しても良いし、離れた箇所に有していても良い)。構成繰返し単位がこのような化学構造であるポリイミド前駆体は、前記ポリイミド前駆体分子中のエーテル結合の比率が比較的高くなり、このエーテル結合によって、ポリイミド前駆体の分子内に折れ曲がった構造が与えられることから、分子間の相互作用が小さくなる。このため、ポリイミド前駆体の溶剤溶解性をさらに向上することができ、また、溶液粘度も低下でき、導電性ペーストに有用である。

【0019】前記重量平均重合度のポリイミド前駆体の具体的な例を以下に示す。例えば、前記式(化1)に示す化学構造および前記式(化2)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位から構成されているポリイミド前駆体が使用できる。前記式(化1)および式(化2)に示す化学構造は異性体の関係であり、このポリイミド前駆体における各異性体の割合は、特に制限されない。以下、このような構造のポリイミド前駆体を「ポリイミド前駆体A」という。

【0020】また、例えば、前記式(化3)に示す化学構造および前記式(化4)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位と、前記式(化5)に示す化学構造および前記式(化6)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位とから構成されているポリイミド前駆体も使用できる。以下、このような構造のポリイミド前駆体を「ポリイミド前駆体B」という。

【0021】前記ポリイミド前駆体Bの重量平均重合度において、前記式(化3)に示す化学構造および前記式(化4)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位についての割合が、25%以上100%未満の範囲であり、前記式(化5)に示す化学構造および前記式(化6)に示す化学構造の少なくとも一方の化学構造である構成繰返し単位についての割合が、0%より大きく75%以下の範囲であることが好ましい。例えば、前記ポリイミド前駆体Bの重量平均重合度 n が10であり、前記式(化3)および(化4)に示す構成繰返し単位の割合が40%であり、前記式(化5)および(化6)に示す構成繰返し単位の割合が60%の場合、前記ポリイミド前駆体B1分子中の前記式(化3)および(化4)に示す構成繰返し単位の繰返し数(重合度)が4であり、前記式(化5)および(化6)に示す構成繰返し単位の繰返し数が6ということである。なお、このポリイミド前駆体Bにおいて、各構成繰返し単位の重合順序は、特に制限されない。また、前記式(化3)と(化4)とに示す化学構造、および前記式(化5)と(化6)とに示す化学構造は、それぞれ異性体の関係にあり、前記ポリイミド前駆

体Bにおいて、これら異性体同士の割合は特に制限されない。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明の導電性ペーストは、例えば、前述のように、前記非導電性粉末、導電性粉末、バインダーおよび溶剤を含む。

【0023】前述のように、前記非導電性粉末は、モース硬度が5以上であり、その長軸長が0.15~0.4 μm の範囲であり、前記長軸長と短軸長との比が10~40の範囲であればよい。また、前記非導電性粉末の原料としては、前述のような金属粉末や繊維が使用でき、その中でも、好ましくは、酸化鉄、水酸化鉄であり、特に好ましくは水酸化鉄である。

【0024】前記導電性粉末としては、例えば、導電性のカーボンブラック、金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、アルミニウム等の粉末や、これら金属の合金粉末等が使用できる。これらの金属粉末は、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよい。

【0025】前記溶剤としては、特に制限されず、使用する各材料の種類やその含有量等により適宜決定される。使用できる溶剤としては、例えば、極性溶剤、非極性溶剤、または前記極性溶剤と前記非極性溶剤との混合溶剤等があげられる。

【0026】前記極性溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ヘキサメチレンホスホアミド、ブチロラクトン、プロピレンカーボネート等が使用できる。前記非極性溶剤としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、イソホロン、ジアセトンアルコール、コハク酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル等が使用できる。混合溶剤として用いる場合、前記極性溶剤と非極性溶剤との組合わせおよびその混合割合は、特に制限されず、また、これらの溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0027】例えば、前記バインダーが、前記重量平均重合度のポリイミド前駆体の場合、前記極性溶剤と非極性溶剤との混合溶剤が好ましく、その混合割合は、体積比10:0~0.5:9.5の範囲が好ましく、より好ましくは7:3~1:9の範囲であり、特に好ましくは5:5~1:9の範囲である。また、前記重量平均重合度のポリイミド前駆体の場合、前記混合溶剤の中でも、N-メチル-2-ピロリドンとジエチレングリコールジメチルエーテルとの混合溶媒が好ましく、N-メチル-2-ピロリドンとジエチレングリコールジメチルエー

ルとの混合割合は、例えば、体積比2:8~9:1の範囲が好ましく、より好ましくは、体積比2:8~7:3の範囲であり、特に好ましくは、体積比2:8~3:7の範囲である。

【0028】本発明の導電性ペーストは、前記非導電性粉末、前記導電性粉末、前記バインダーおよび前記溶剤の他に、例えば、その他の成分として各種添加剤を含有してもよい。

【0029】前記添加剤としては、例えば、消泡剤、カップリング剤、分散剤等が使用でき、その添加割合は、本発明の導電性ペーストの機能を害さない範囲であれば、特に制限されない。

【0030】前記バインダーは、特に制限されず、前述のような各種樹脂等が使用できる。また、前記バインダーは、一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよい。

【0031】また、前記バインダーは、例えば、市販のものを使用したり、常法により製造できる。

【0032】例えば、前記ポリイミド前駆体の製造方法も、特に制限されず、常法により製造できる。以下に、原料としてオキシジフタル酸無水物および4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを用いて、重量平均重合度nが5~6のポリイミド前駆体Aを製造する方法の一例を示す。

【0033】例えば、冷却コンデンサー、温度計、攪拌機およびガス吹き込み管等を備えた反応フラスコに、N,N-ジメチルアセトアミドとジエチレングリコールモノメチルエーテルとの混合溶剤（重量比6:4~5:5）と、第1の原料オキシジフタル酸無水物とを重量比10:1~12:1の範囲になるように添加する。そして、前記フラスコ内に窒素ガスを封入し、前記溶剤と第1の原料とを、窒素雰囲気中、温度40~50℃の条件で攪拌溶解する。溶解後、これを冷却し、温度約10℃の条件下、前記溶解物に、第2の原料4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを前記第1の原料に対して重量比98:100~99:100の範囲になるように添加する。そして、これらを室温で約20時間熟成させた後、氷水中に注入して固形物を析出させる。得られた固形物を粉砕し、この粉体を体積比9:1~5:5の範囲のメタノール/水溶媒に約15時間浸漬した後、前記粉体を濾取し、乾燥機を用いて温度約80℃で乾燥させる。このような方法により、重量平均重合度nが5~6のポリイミド前駆体Aを製造することができる。具体的には、N,N-ジメチルアセトアミド1500g、オキシジフタル酸無水物186g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル118gを使用し、前記条件で製造することにより、重量平均重合度nが5~6のポリイミド前駆体A約300gを得ることができる。なお、重量平均重合度は、例えば、前記条件において、前記混合溶剤の混合比を変化することにより調整できる。具体的には、例え

ば、前記混合溶剤中のN,N-ジメチルアセトアミドの含有率を大きくするほど、重合度を大きくできる。

【0034】また、ポリイミド前駆体Bは、例えば、原料としてオキシジフタル酸無水物と、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと、ピロメリット酸二無水物とを使用でき、その配合割合は、例えば、99:99:1~1:99:99の範囲である。また、ポリイミド前駆体Bの製造方法は、特に制限されず、例えば、前述のポリイミド前駆体Aの製造方法と同様にして製造できる。なお、ポリイミド前駆体Bのように二種類（異性体は除く）の構成繰返し単位を有する場合、前記両構成繰返し単位の比率は、例えば、質量分析を行ない、窒素元素に対する炭素元素や水素元素のモル比から、求めることができる。

【0035】つぎに、本発明の導電性ペーストの製造は、例えば、前記非導電性粉末、前記導電性粉末、前記バインダーおよび前記溶剤を、三本ロールミル、サンドミル等を用いて溶練混合することにより製造できる。

【0036】本発明の導電性ペーストにおいて、前記非導電性粉末の溶剤に対する混合割合は、特に制限されないが、例えば、溶剤100重量部に対して、4~27重量部の範囲が好ましく、より好ましくは、4~9重量部の範囲である。

【0037】また、前記導電性粉末の混合割合は、特に制限されないが、例えば、前記非導電性粉末100重量部に対して、180~640重量部の範囲であり、好ましくは、300~640重量部の範囲である。

【0038】また、前記バインダーの混合割合は、特に制限されないが、例えば、前記非導電性粉末100重量部に対して、360~1280重量部の範囲であり、好ましくは、600~1280重量部の範囲である。 *

(導電性ペーストの組成比)

バインダー(固形)

100重量部

カーボンブラック

50重量部

溶剤

190重量部

各種非導電性粉末

下記表1に示す所定量

【0047】なお、下記表1に示す前記非導電性粉末の添加量とは、導電性ペーストの固形分における非導電性粉末の含有率であり、前記組成においては、バインダーとカーボンブラックと非導電性粉末との合計重量を100重量%とした場合の、非導電性粉末の含有率(重量%)である。

【0048】(導電性ペーストの調製方法) 前記材料を前記組成比となるように配合し、これらを3本ロールミルを用いて混練分散した。

【0049】(導電体試料の作製方法) 予め、銀ペーストを焼き付けて電極を形成したセラミック製の絶縁基板上に、各導電性ペーストを、スクリーン印刷機(小型汎用スクリーン印刷機MR-60、桜井グラフィックシステムズ社製)と、200メッシュのスクリーンとを用い※50

*【0039】また、本発明の導電性ペーストの使用方法としては、例えば、電極を形成した絶縁基板上に、前記導電性ペーストをスクリーン印刷し、乾燥した後、温度270~350℃で1~2時間、加熱処理を施し、硬化させればよい。

【0040】

【実施例】つぎに、本発明の実施例について、比較例と併せて説明する。

【0041】(実施例1) 各種非導電性粉末を用いて、導電性ペーストを調製した。そして、これを用いて導電体試料を作製し、その各種特性を調べた。以下に、使用した材料、導電性ペーストの組成比、導電性ペーストおよび導電体試料の作製方法、各種特性の測定方法を示す。

【0042】(バインダー)

フェノール樹脂(ミレックスXL-225、三井化学社製)

【0043】(導電性粉末)

カーボンブラック(電化工業株式会社製:アセチレンブラック)

【0044】(溶剤)

イソホロン

【0045】(非導電性粉末)

針状非導電性粉末A: α -酸化鉄(長軸長0.15 μ m、針状比10、モース硬度5.5~6.5)

針状非導電性粉末B: γ -酸化鉄(長軸長0.40 μ m、針状比15、モース硬度6)

針状非導電性粉末C: 水酸化鉄(長軸長0.3 μ m、針状比30、モース硬度5)

【0046】

※て印刷し、これを乾燥させた。この印刷工程と乾燥工程とを繰り返して行い、乾燥後の導電性ペースト印刷膜の厚みを10 \pm 1 μ mにした後、350℃で1時間処理して硬化させたものを、導電体試料とした。

【0050】(抵抗値の測定) 前記導電体試料の初期抵抗値、および前記導電体試料の加熱処理後の抵抗値を測定し、熱処理後の抵抗値変化率(抵抗値減少率)を求めた。前記抵抗値の測定は、前記導電体試料の電極部に、テスター(デジタルマルチメーターVP-2662A:松下電器産業社製)を接触させることにより行なった。前記加熱処理後の抵抗値は、前記導電体試料を200℃で500時間加熱処理し、これを30分間放置した後、前述と同様にして測定した。この結果を下記表1に併せて示す。

【0051】(摺動試験)前記各導電体試料の表面に銅製摺動子(ブラシ)をあて、このブラシを1万回往復摺動させた。なお、摺動条件は、摺動子接点面積0.3mm×0.5mm、荷重150gである。その後、接触式表面粗さ計(タリサーフ:ランクテラーホブソン社製)を用いて、前記導電体試料の摺動軌跡深さを測定した。そして、前記摺動軌跡深さが0.5μm以下の場合は○、0.5μmより大きく2μm以下の場合は△、2μmを超える場合は×と評価した。この結果を下記表1に示す。また、摺動後のブラシの摩耗度は、前記ブラシ摺動部を電子顕微鏡(走査電子顕微鏡JSM5200LV:日本電子社製)により観察し、前記ブラシ摺動部の摺動面に対し垂直方向において、摺動前の長さに対して減少した長さを測定した。前記減少した長さが0.2μm以下の場合は○、0.2μmより大きく0.5μm以下の場合は△、0.5μmを超える場合は×と評価した。この結果を下記表1に示す。

【0052】(比較例1)非導電性粉末として下記の各種非導電性粉末を使用した以外は、実施例1と同様にして導電性ペーストを調製した。そして、これらを用い

*て、前述と同様に導電体試料を作製し、前記導電体試料の各種特性を調べた。これらの結果を下記表1に示す。

【0053】(非導電性粉末)

非導電性粉末D : α-アルミナ(粒子径0.2μm、モース硬度8)

針状非導電性粉末E : γ-酸化鉄(長軸長0.4μm、針状比8、モース硬度6)

非導電性粉末F : シリカ粉末(粒子径0.2μm、モース硬度5)

10 非導電性粉末G : 炭酸カルシウム(粒子径0.2μm、モース硬度2)

【0054】なお、非導電性粉末の添加量(含有率)は、下記表1に示すとおりである。

【0055】(比較例2)非導電性粉末を添加しない以外は、実施例1と同様にして導電性ペーストを調製し、前述と同様に導電体試料を作製した。そして、前記導電体試料の各種特性を調べた。この結果を下記表1に併せて示す。

【0056】

*20 【表1】

	非導電性粉末	添加量 (重量%)	抵抗値変化率 (%)	導電体試料 の傷つき	摺動ブラシ の摩耗
実施例1	A	10	5.0	○	○
	B	10	3.6	○	○
	C	5	3.7	○	○
	C	15	3.4	○	○
比較例1	D	10	8.3	○	△
	E	10	3.5	○	△
	F	10	8.0	○	△
	G	10	8.5	△	○ ※
比較例2	無添加	0	9.0	△	○

※ : 摺動ブラシに汚れが付着

【0057】(実施例2)バインダーとして以下に示すポリイミド前駆体、溶剤として以下に示す混合溶剤をそれぞれ使用した以外は、前記実施例1と同様にして、導電性ペーストおよび導電体試料を作製した。そして、これらの導電体試料について前述と同様にして、各種特性を調べた。これらの結果を下記表2に示す。

【0058】(バインダー)

ポリイミド前駆体B(重量平均重合度n=5~6)

なお、このポリイミド前駆体Bは、その重量平均重合度において、前記式(化3)および(化4)に示す構成繰返し単位についての割合が40%であり、前記式(化5)および(化6)に示す構成繰返し単位についての割合が60%である。

【0059】(溶剤)

N-メチル-2-ピロリドンとジエチレングリコールジ※

※メチルエーテルとの混合溶剤(体積比7:3)

【0060】(比較例3)前記比較例1と同じ非導電性粉末を使用した以外は、前記実施例2と同様にして、導電性ペーストを調製した。そして、これらの導電性ペーストを用いて導電体試料を作製し、前述と同様にして、前記導電体試料の各種特性を調べた。これらの結果を下記表2に示す。

【0061】(比較例4)非導電性粉末を添加しない以外は、実施例2と同様にして導電性ペーストを調製し、前述と同様に導電体試料を作製した。そして、前記導電体試料の各種特性を調べた。この結果を下記表2に併せて示す。

【0062】

【表2】

	13 非導電性粉末	添加量 (重量%)	抵抗値変化率 (%)	導電体試料 の傷つき	14 摺動ブラシ の摩耗
実施例2	A	10	1.8	○	○
	B	10	1.2	○	○
	C	5	1.4	○	○
	C	15	1.2	○	○
比較例3	D	10	3.0	○	×
	E	10	1.2	○	×
	F	10	2.9	○	×
	G	10	3.1	×	○ ※
比較例4	無添加	0	3.2	×~△	○

※ : 摺動ブラシに汚れが付着

【0063】前記表1および表2に示すように、実施例1および実施例2の各導電体試料は、前記各種非導電性粉末を添加することにより、比較例2および比較例4における非導電性粉末無添加の各導電体試料に比べ、それぞれ小さい抵抗値変化率が得られ、安定した抵抗値を維持できることがわかった。さらに、前記導電性試料は充分な強度が得られたことから、摺動による導電体の傷付きもなく、また、摺動ブラシの摩耗も見られなかった。また、実施例1および実施例2の各導電体試料は、適度なクリーニング性を有しているため、摺動ブラシに汚れは付着しなかった。

【0064】これに対し、比較例1および比較例3において、粒子状の非導電性粉末D、Fを使用した導電体試料は、摺動による傷つきは少なかったが、摺動ブラシの摩耗量が大きく、また、比較例2および比較例4における非導電性粉末無添加の各導電体試料に比べ、それぞれ*

抵抗値変化率の改善は見られなかった。針状比が8である非導電性粉末Eを添加した導電体試料は、抵抗値変化率は小さく、傷つきもなかったが、摺動ブラシの摩耗が大きかった。モース硬度の低い非導電性粉末Gを使用した導電体試料は、抵抗値変化率の改善も見られず、摺動による傷つきが大きかった。また、摺動ブラシの摩耗は見られなかったが、適度なクリーニング性もなく摺動ブラシの汚れが激しかった。前記非導電性粉末Gのような粉体は、導電体試料における粉体と樹脂との比率を大きくするだけで、塗膜の強度を悪化していると推測される。

【0065】

【発明の効果】以上のように、前記物性および形状を有する非導電性粉末を含有する本発明の導電性ペーストによれば、抵抗値変化が抑制され、耐摩耗性に優れた導電体を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード(参考)

H 0 1 C 7/00

H 0 1 C 7/00

J

(72)発明者 長谷川 正生

(72)発明者 北川 俊幸

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内